

## METHOD OF MAKING METALS AND OTHER ELEMENTS

**Patent number:** JP10502418T

**Publication date:** 1998-03-03

**Inventor:**

**Applicant:**

**Classification:**

- international: C22B5/04; C22B34/00; C22B34/12; C22B5/00;  
C22B34/00; (IPC1-7): C22B34/12; B22F9/28; C22B5/16;  
C22C1/00

- european: B22F9/28; C22B5/04; C22B34/00; C22B34/12D2;  
C22B34/12H2B

**Application number:** JP19950506817T 19950725

**Priority number(s):** WO1995US10159 19950725; US19940283358  
19940801

**Also published as:**



WO9604407 (A1)  
EP0777753 (A1)  
EP0777753 (A4)  
BR9508497 (A)  
EP0777753 (B1)

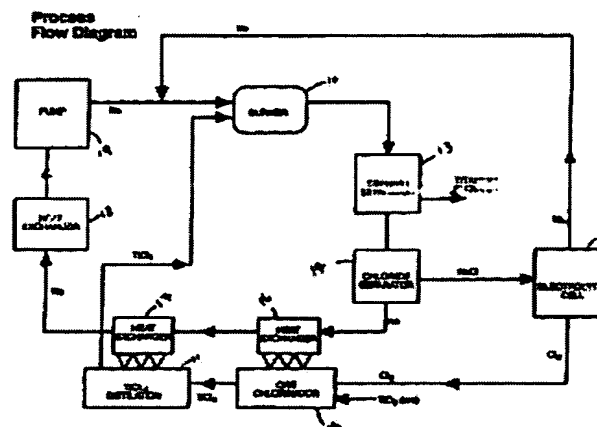
more >>

**Report a data error here**

Abstract not available for JP10502418T

Abstract of corresponding document: **WO9604407**

A method of producing a non-metal element or a metal or an alloy thereof from a halide or mixtures thereof. The halide or mixtures thereof are contacted with a stream of liquid alkali metal or alkaline earth metal or mixtures thereof in sufficient quantity to convert the halide to the non-metal or the metal or alloy and to maintain the temperature of the reactants at a temperature lower than the lesser of the boiling point of the alkali or alkaline earth metal at atmospheric pressure or the sintering temperature of the produced non-metal or metal or alloy. A continuous method is disclosed, particularly applicable to titanium.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



## 【特許請求の範囲】

1. ハロゲン化物若しくはその混合物から元素材料若しくはその合金を製造する方法であって、ハロゲン化物若しくはその混合物を液体アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属若しくはそれらの混合物の蒸気流と直接的に接触させることからなり、前記アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属は、前記ハロゲン化物を元素材料若しくはその合金に変換すると同時に、元素材料が装置に堆積するのを防止するためそれらの反応体の温度を大気圧でアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属のうちの低い方の沸点、若しくは生成した元素材料若しくは合金の焼結温度より低い温度を維持するのに十分な量を存在させたことを特徴とする元素材料の製造方法。

2. 元素材料がTi、Al、Sb、Be、B、Ga、Mo、Nb、Ta及びVの一種以上である請求項1に記載の方法。

3. 元素材料がIr、Os、Re及びUの一種以上である請求項1に記載の方法。

4. アルカリ金属がNa、K及びLiの一種以上である請求項1に記載の方法。

5. アルカリ土類金属がCa、Sr及びBaの一種以上である請求項1に記載の方法。

6. ハロゲン化物がCl、Br及びFの一種以上である請求項1に記載の方法。

7. アルカリ金属がNa及びKの一種以上、アルカリ土類がCa及びBaの一種以上、ハロゲン化物がCl及びBrの一種以上である請求項1に記載の方法。

8. ハロゲン化物が蒸気の形態であって、液体アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属又はそれらの混合物と接触させる際、約2気圧～約10気圧の範囲の圧力である請求項1に記載の方法。

9. ハロゲン化物の蒸気に希釈剤及び吸熱剤として不活性ガスを添加することを含む請求項1に記載の方法。

10. 不活性ガスがAr又はHeである請求項9に記載の方法。

11. 反応物質の温度を製造する元素材料若しくは合金の焼結温度より低く維持する請求項1に記載の方法。

12. ハロゲン化物蒸気の供給源を用意し、液体アルカリ金属若しくはアルカ

リ土類金属の供給源を用意し、ハロゲン化物蒸気を液体アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属若しくはそれらの混合物を直接接触させて非金属若しくは金属とアルカリ又はアルカリ土類金属のハロゲン化物を生成させ、前記ハロゲン化物蒸気が約2気圧以上の圧力で、生成物の温度をアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の沸点未満又は非金属、金属若しくは合金の焼結温度未満に維持するのに十分な量前記アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属を存在させて反応生成物が装置に堆積するのを防止し、反応物質から固体金属若しくは非金属を分離し、アルカリ金属ハロゲン化物若しくはアルカリ土類金属ハロゲン化物をその構成要素に分離し、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属を更にハロゲン化物蒸気と反応させるため冷却して再循環させることを特徴とする非金属若しくは金属又はそれらの合金を連続的に製造する方法。

13. ハロゲン化物の金属又は非金属への還元が発熱反応である請求項12に記載の方法。

14. ハロゲン化物が約400℃より低い沸点を有する請求項13に記載の方法。

15. ハロゲン化物蒸気が内外両ノズルで形成される円環を流れる液体金属と共に同軸ノズルの内側ノズルを流れる請求項14に記載の方法。

16. 金属若しくは非金属が $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{SbCl}_3$ 、 $\text{BeCl}_2$ 、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{TaCl}_5$ 、 $\text{VCl}_4$ 、 $\text{NbCl}_5$ 、 $\text{MoCl}_4$ 、 $\text{GaCl}_3$ 、 $\text{UF}_6$ 及び $\text{ReF}_6$ の一種以上である請求項15に記載の方法。

17. ハロゲン化物がBr及びClの一種以上である請求項12に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 元素材料の製造方法

## 技術分野

本発明はハロゲン化物から元素材料を製造する方法、特に、ハロゲン化物の元素への還元が発熱を伴う金属及び非金属に適用できる方法に関するものである。特に関心があるのはチタンであるので、特にチタンに関連して説明するが、本発明はハロゲン化物から金属への還元時に多量の熱を発生するAl、As、Sb、Be、B、Ta、Ge、V、Nb、Mo、Ga、Ir、Os、U及びReなどの金属及び非金属の全てに適用することができる。本明細書において、元素材料には前記の金属及び非金属若しくは表1に掲げたものが含まれる。

## 背景技術

現在、チタンの製造は比較的良好の二酸化チタン鉱石を塩素化して得られる四塩化チタンの還元によって行われている。ルチルを含む鉱石は、物理的に濃縮して満足のゆく塩素化用供給原料を製造することができるが、他の二酸化チタン原料、例えば、イルメナイト、チタン鉄鉱及び大部分の他のチタン原料は化学的選鉱が必要である。

ハロゲン、炭素、ナトリウム、カルシウム、アルミニウム及びマグネシウムを含む多数の還元剤を用いて四塩化チタンの金属への還元が試みられ、四塩化チタンのマグネシウム還元法は金属チタンを製造する商業的方法であることが実証されている。しかしながら、このバッチ式方法は細心の材料取扱いが必要であり、材料が汚染したり、また、バッチ毎に品質にばらつきを生じるという問題がある。製造コストを低減する最も可能性があるのは、材料処理中に還元を行う連続還元法の開発である。

粉末冶金や真空アーク溶融に適用するためインゴットにさらなる加工を施すことなく使用するのに適したチタン粉末の経済的で連続的な生産を可能にする方法の開発が強く要望されている。チタンを商業的に生産する現行法はクロル(Kroll)法及びハンター(Hunter)法の二つである。

クロル法では、四塩化チタンが約1000℃でマグネシウムにより化学的に還

元される。この方法はヘリウム若しくはアルゴンのいずれかの不活性雰囲気を用いて金属製レトルト中でバッチ式で行われる。マグネシウムを容器に充填し加熱して熔融浴を調製し、この熔融マグネシウム浴に室温で液体の四塩化チタンを滴下分散させる。液体四塩化チタンは熔融マグネシウム浴の上方の気体空間に蒸発し、表面反応を生じてチタンと塩化マグネシウムが生成する。ハンター法はクロル法に似ているが、マグネシウムの代りにナトリウムを使用し、四塩化チタンを金属チタンに還元する一方、塩化ナトリウムを生成するものである。

両方法とも、反応は制御されず散発性であり、樹木状金属チタンの成長を促進させる。チタンは熔融塩化マグネシウム（又はナトリウム）を若干内包した塊に融合する。この融合塊はチタンスポンジと呼ばれる。金属製レトルトを冷却した後、凝固した金属チタンスポンジを粉碎して精製した後、熱窒素気流中で乾燥させる。粉末チタンは、通常、粉碎、ショットキャスティング若しくは遠心法により行われる。粉碎を促進するため、最初にチタンに水素を吸着させてスポンジを脆くするのが一般的技術である。粉末水素化チタンの生成後、粒子を脱水素して使用可能な製品とする。しかしながら、チタンスポンジの使用可能な形態への処理は困難で、労働集約的であり、生産コストを二～三倍にも増加させるという問題がある。

これらの処理工程中、サイズが数センチメートルの大きさの一部のスポンジ粒子は空気中で発火してオキシ窒化チタンに変わり、このオキシ窒化チタンは一般には熔融処理中に破壊されない。その結果、金属チタン部材に硬質材料が含有されることになり、これがジェットエンジン部材の悲惨な破壊の原因となり、航空機の破壊をもたらすことが確認されている。

前記方法は、チタン製造の高コスト化に大きく繋がる幾つかの固有の問題がある。バッチ式製造法は本質的に極めて資本及び労働集約的である。また、チタンスポンジはチタンを使用可能な形態にするため、かなりの後処理が必要であり、コストを増加させ、労働者の災害を増加させ、しかも、ロットの品質管理が困難

となる。いずれの方法も、多大な発熱エネルギー反応を利用していないため、チタン製造にかなりのエネルギー投入が必要である（略6 kw-hr/kg生成金属）。

更に、これらの方法は環境汚染に繋がる多量の生産廃棄物を発生する。

#### 発明の要旨

従って、本発明の目的は、既存のバッチ式技術を遥かに超えて資本上及び操業コスト上の利点を有する、非金属、金属若しくはそれらの合金を製造する方法及び装置を提供することにある。

本発明の他の目的は、金属又は非金属がそれを生産するのに使用する装置上に焼結するのを防止しつつハロゲン化物の発熱還元により金属及び非金属を製造する方法及び装置を提供することにある。

本発明の他の目的は、還元剤を再生利用することによって、方法及び装置が環境に及ぼす影響を十分に低減する、ハロゲン化物から非金属若しくは金属を製造する方法及び装置を提供することにある。

本発明は新規な特徴を有する他、添付の図面に示すと共に、特に請求の範囲に記載した後述する部材の組み合わせからなるが、本発明の思想から逸脱したりその長所を損なうことなく細部において種々に変形しうることは言うまでもない。

#### 図面の簡単な説明

本発明の理解を容易にするため、本発明の好ましい実施例を添付の図面に示すが、これらの図から、下記説明を考慮すれば、本発明その構成及び作用並びにその多くの利点が容易に解るであろう。

図1は一例として四塩化チタンから金属チタンを製造する連続処理法を示す作業系統図、

図2はバーナーから出る反応物質が約300℃で処理法の熱収支フローシートを示す図、

図3は反応物質が約300℃でバーナーから出る処理法のエネルギーバランスを示す図である。

#### 発明の詳細な説明

本発明方法は、還元する遷移金属に応じて任意のアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属を使用して実施し得る。場合によっては、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属を組合わせて使用してもよい。更に、大抵の場合、最も安価で最も

容易に入手しうる塩素が好ましいが、本発明では任意のハロゲン化物若しくは複数のハロゲン化物を組合わせて使用してもよい。アルカリ若しくはアルカリ土類金属としては、例えば、ナトリウムを選べばよいが、これはナトリウムに限定するためではなく単に例示のために挙げたものであり、塩素を選らんだのと同じ理由で、ナトリウムが最も安価で好ましいためである。

還元する非金属及び金属に関しては、後述のリストから選ばれた、チタン、タantal、ジルコンなどの単一金属を還元することができる。また、処理の最初に所定のモル比の混合金属ハロゲン化物を調製することにより所望の組成の合金を作ることにもできる。例として、本発明方法に適用できる非金属若しくは金属ハロゲン化物の還元に必要なナトリウム1g当たりの反応熱を表1に示す。

表1

原料	熱量 kJ/g
TiCl <sub>4</sub>	10
AlCl <sub>3</sub>	9
SbCl <sub>3</sub>	14
BeCl <sub>2</sub>	10
BCl <sub>3</sub>	12
TaCl <sub>5</sub>	11
VC1 <sub>4</sub>	12
NbCl <sub>5</sub>	12
MoCl <sub>4</sub>	14
GaCl <sub>3</sub>	11
UF <sub>6</sub>	10
ReF <sub>6</sub>	17

本発明方法を四塩化チタンから金属チタン単体を製造する場合について説明するが、これは本発明を限定するためのものではなく、例示するために示すものである。

本発明方法のフローシートの概要を図1に示す。蒸留塔11の形態の四塩化チ



タン供給源からの四塩化チタン蒸気をナトリウム供給源（図示せず）からの流動ナトリウム流中に噴射し、ナトリウムと四塩化チタンをバーナー反応室10で化合させる。補給用ナトリウムは電解槽12で生成される。還元反応は非常に発熱が大きいため、チタンと塩化ナトリウムの溶融反応生成物が形成される。この溶融反応生成物は補給ナトリウム流中で冷却される。粒径及び反応速度は、四塩化チタン蒸気流量の調節、ヘリウムやアルゴンなどの不活性ガスによる四塩化チタンの希釈、ナトリウムの流動特性及び混合パラメータによって制御でき、バーナーが $TiCl_4$ 用の内側ノズルと液体ナトリウム用の外側ノズルを有する同軸ノズルを有し、ガスが液体と緊密に混合される結果、反応熱により大きく左右される温度は、ナトリウム量によって制御することができ、チタンなどの生成金属の焼結温度、即ち、約1000℃よりも低く維持できる。

次いで、バルクナトリウム流にチタン及び塩化ナトリウム反応生成物が入り込み、これらの反応生成物はサイクロンや微粒子フィルタなど既知の分離器13、14によってバルクナトリウム流から除去される。チタンと塩化ナトリウムの分離には二つの独立した選択肢がある。

第一の選択肢は、チタンと塩化ナトリウム生成物を別々の工程で除去する方法である。これは、バーナー10へのナトリウム流量とチタン流量の比率の制御によってチタンが固体で塩化ナトリウムが溶融状態となるようにバルク流温度を維持することによって達成される。この場合、最初にチタンを分離し、バルク流を冷却して塩化ナトリウムを固化させた後、塩化ナトリウムが分離器14から除去される。この選択肢では、四塩化チタン蒸留のための処理熱は、チタン分離器13の直後でバルク流から取り出される。

反応生成物分離の第2の選択肢では、バーナー10内のナトリウム流量に対する四塩化チタン量を低く維持し、バルクナトリウム温度が塩化ナトリウムの凝固点より低く維持されるようにする。この場合、チタンと塩化ナトリウムは同時に

除去される。粒子に付着した塩化ナトリウム及び残留ナトリウムは水-アルコール洗浄によって除去される。

分離した後、塩化ナトリウムを電解槽12に再循環させて再生する。ナトリウ

ムはバーナー10への導入のためバルク（混合）プロセス流に戻され、塩素は鉍石塩素化器15で使用される。塩化ナトリウムの電解及びそれに続く鉍石の塩素化は両方とも周知の技術を用いて行われるが、両技術の統合及び副生物の再生利用はクロル法及びハンター法ではできないことに留意されたい。その理由は、クロル法及びハンター法は双方ともバッチ式で、しかも、中間生成物としてチタンスポンジを生成するからである。

クロル法及びハンター法の経営者は、チタンの製造に使用するため四塩化チタンを購入している。本発明の化学的製造方法によって可能になった前記独立した処理法の統合は、操業の経済性の改善及び廃棄物流の再生利用により達成される環境への影響の著しい低減という著しい利点を奏する。

電解槽12からの塩素は、塩素化器15でチタン鉍石（ルチル、アナテイズ、イルメナイト）を塩素化するのに使用される。塩素化工程では、チタン鉍石は石炭と混合され、流動床若しくは他の適当なキルン式塩素化器15内で塩素の存在下で化学的に変換される。原料中の二酸化チタンは反応して四塩化チタンを生成するが、酸素はコークと共に二酸化炭素を形成する。鉍石中の鉄及び他の不純物金属も、塩素化中、その対応する塩化物になる。次いで、塩化チタンは塔11での蒸留により濃縮浄化される。現在の方法では、浄化した塩化チタンを再濃縮してチタン製造業者に販売されるが、前記統合化した方法では、四塩化チタン蒸気流は製造過程に直接使用される。生成熱を蒸留用に熱交換器16で供給した後、バルク処理流の温度は、バーナー10に送るため熱交換器17で所望温度に調節され、次いで再生ナトリウム再循環流と一緒にになってバーナーに注入される。なお、当業者の必要に応じて、各種ポンプ、フィルター、トラップ、モニター等を付加してもよいことは言うまでもない。

図2及び図3を参照して説明すると、図2に低温処理用のフローシートを、図3に高温処理用のフローシートをそれぞれ示してある。主な相違は、ナトリウム

がバーナー10に出入りする温度である。図1で説明したものと同等の装置には同じ参照番号を付してある。例えば、低温処理用の図2では、バーナー10に入るナトリウムの温度は200℃で、流量が毎分38.4Kgである。ボイラー11

からの四塩化チタンは、2気圧、164℃の温度で、配管15aを通る流量は毎分1.1Kgである。12気圧まで圧力を上げて良いが、逆流を防止することが重要であるため、バーナーノズルを通る流れが限界となる若しくは止まるようにするため、少なくとも2気圧の昇圧が好適である。全ての観点から、図2及び図3の処理法と同じく図1の処理法でも、現在商業的に使用されている方法において根本的な難事の一つであるチタンの装置表面での凝固を防止若しくは起こらないようにするため、分離器13から除去されたチタンがチタンの焼結温度若しくはそれ以下、好ましくは焼結温度より少しだけ低い温度であるのが重要である。在来法ではチタンが装置壁に付着しているが、金属チタンの温度をその焼結温度より低い温度に維持することによって、チタンが装置壁に付着せず、チタンの物理的除去が回避される。これは本発明の重要な特徴であって、十分量の金属ナトリウム若しくは希釈ガスの使用若しくはそれらを併用して元素（若しくは合金）生成物の温度を制御することによって達成される。

ちなみに、現在使用されているバッチ式では、チタンスポンジを携帯用削岩機で収集容器から叩き落とす必要があるが、これはスポンジの硬さを考慮すれば、容易な仕事ではない。

図3に示す高温処理法では、ナトリウムは750℃の温度でボイラーに入り、その流量が約33.4Kgである。

図2の低温処理法でのバーナーからの生成物の温度は約300℃であるが、高温処理法では約850℃である。高温処理法においても、チタンはその焼結温度である約1000℃より十分に低く、確実に現行方法の欠点を避けうることは明らかである。図2及び図3の熱交換器は、高温処理法での熱交換器20は塩化ナトリウムの分離前に位置しているのに対し、低温法では熱交換器20は塩化ナトリウムの分離後に配置されているため図示の様に出力が違ふことから出力電力は図2の低温処理法と図3の高温処理法では異なるが、共に参照符号20で示してある。

図2及び図3の両フローシートにおいて、ナトリウム補給をライン12Aで示し、これは電解槽12若しくは全く異なる他のナトリウム供給源からのものでも

良い。更に、図2及び3は共に、現在商業的に使用されているバッチ式処理法に固有の問題を解消する連続法で金属チタンを製造するのに使用し得る各種の設計上のパラメータを例示するものである。

以上、本発明を四塩化チタンを原料とし、これに還元用金属としてナトリウムを組合わせてチタンのみについて説明したが、前記説明は例示的なものであり、本発明は当然にウラン及びレニウムの弗化物並びに他のハロゲン化物、例えば、臭化物を含む表1に示す金属及び非金属にも適用しうることは言うまでもない。更に、ナトリウムはコスト及び入手性のため好ましい還元材料であるが、このみが唯一の利用可能な還元剤ではないことは明らかである。リチウムやカリウム、更にはカルシウムや他のアルカリ土類金属も利用でき、熱力学的に実施可能である。どの金属が前記反応の還元剤として機能しうるかを熱力学の表類から求めることは当該技術分野での常識であり、本方法の眼目は塩化物若しくはハロゲン化物を金属に還元する際、表1に示すように著しい発熱を伴う反応にある。さらに、所望の合金のモル比で適当なハロゲン化物を供給することによって本発明の方法により合金を作ることができることは、十分に技術範囲内のことであり、また、本発明の意図するところである。

以上、本発明の好ましい実施態様について説明したが、本発明の思想から逸脱することなく、その利点を少しも損なわずに細部を種々に変形し得ることは言うまでもない。

【図1】

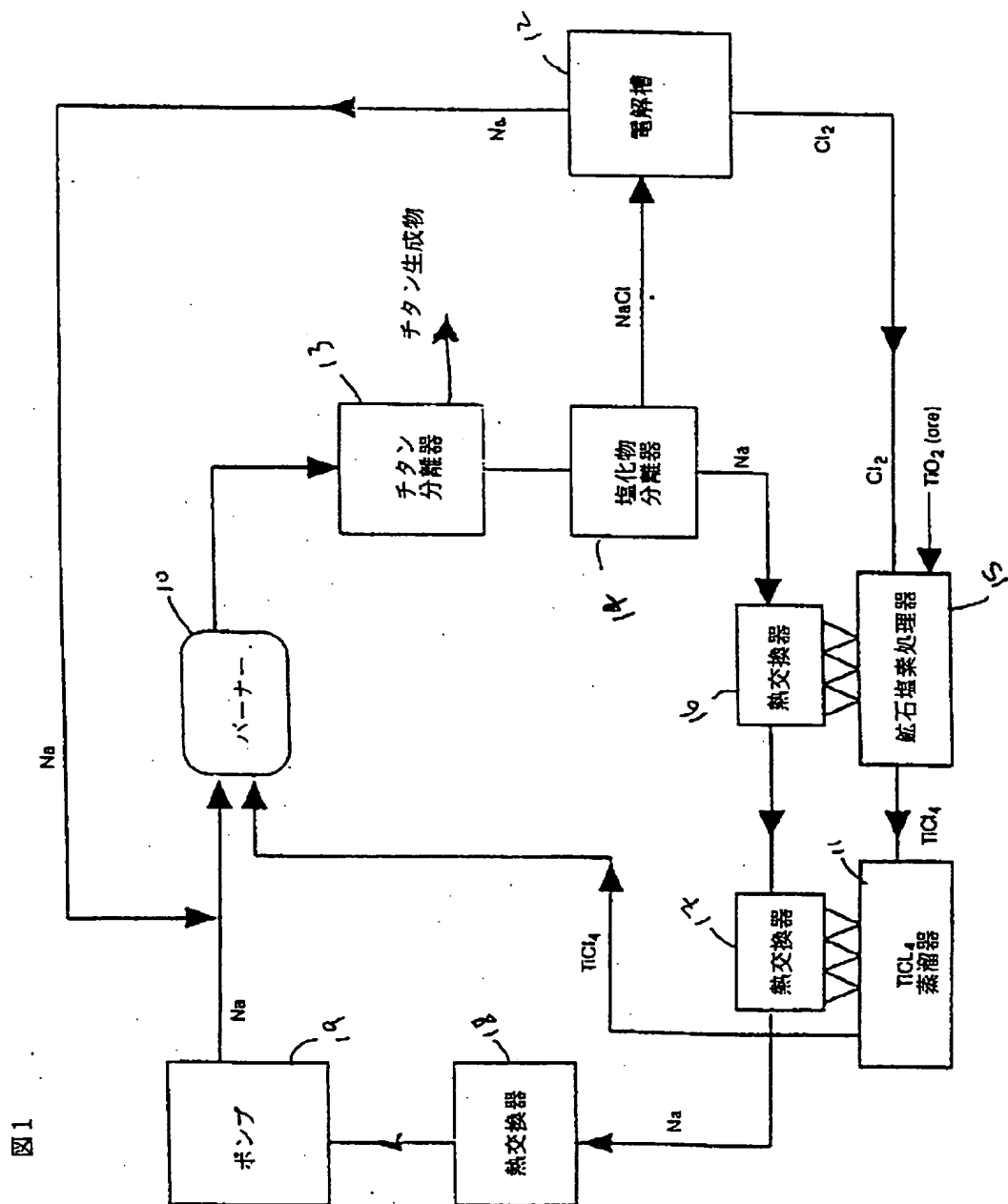
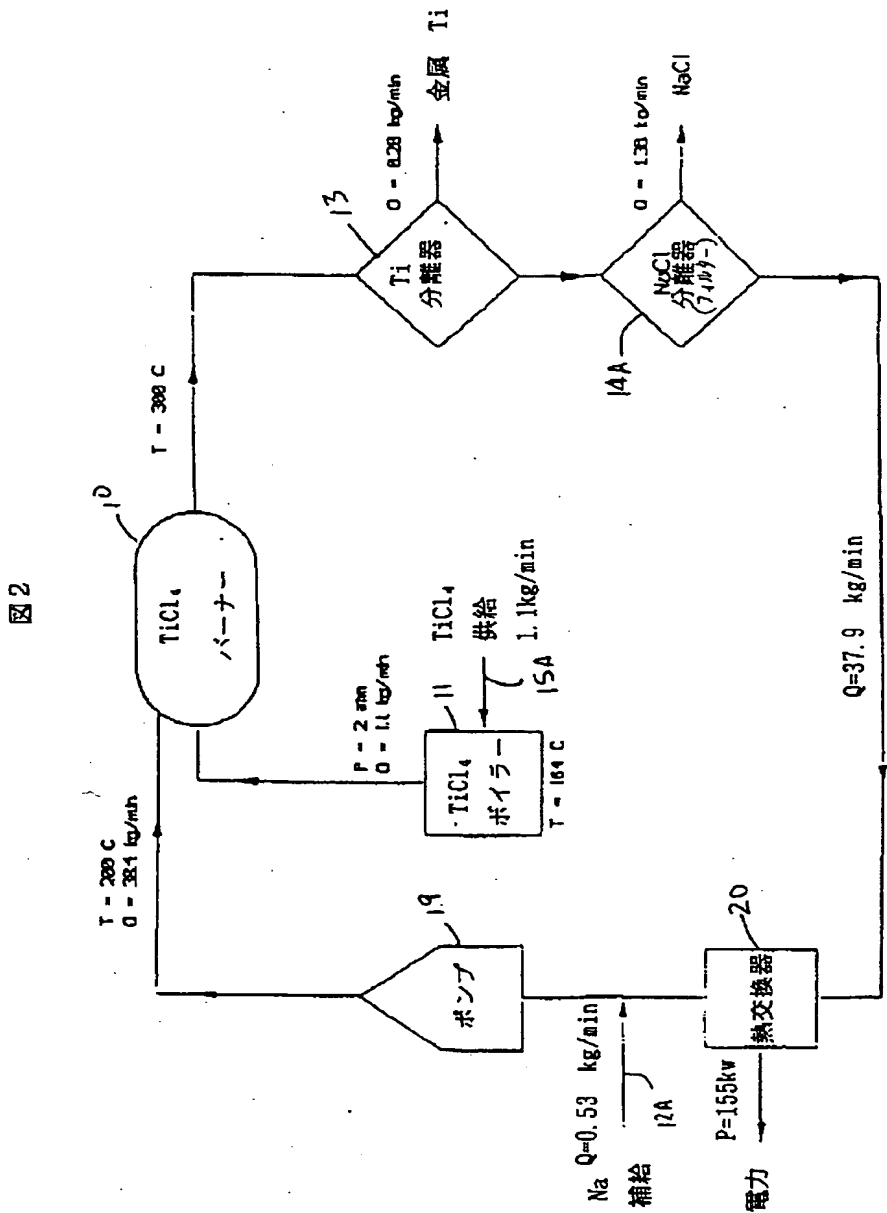


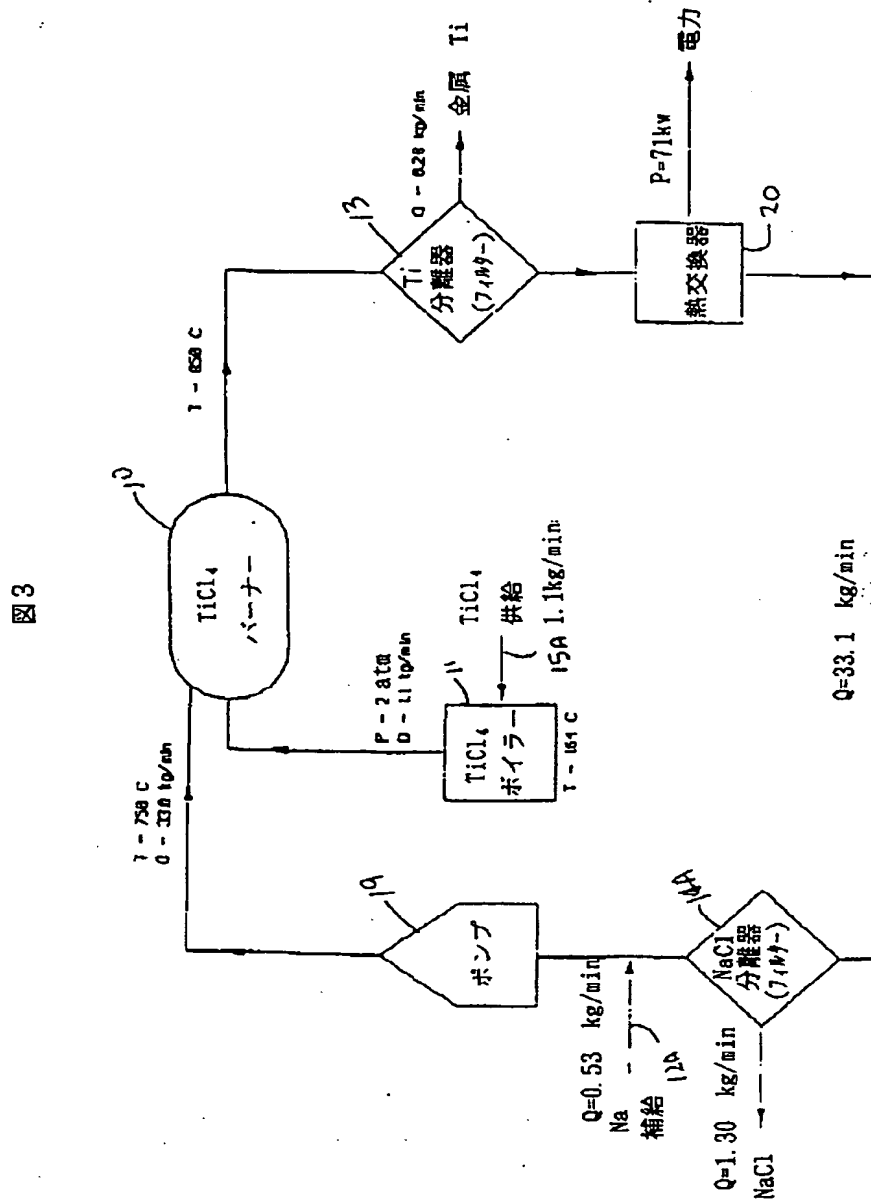
図1

【図2】



低温処理  
条件： 5mmノズルでの限界流量

【図3】



高温処理  
条件：5 mmノズルでの限界流量

【図4】

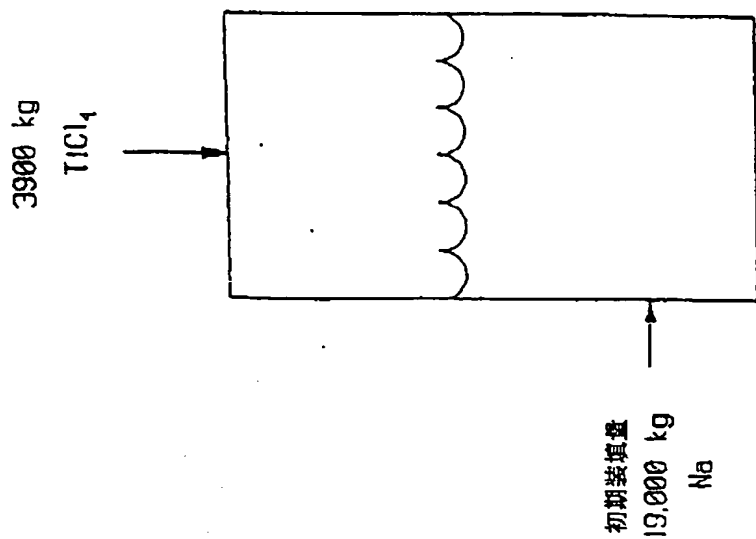


図4

バッチ処理

条件: 150 mpy (連続処理法と同じ)



【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】1996年9月20日

【補正内容】

となる。いずれの方法も、多大な発熱エネルギー反応を利用していないため、チタン製造にかなりのエネルギー投入が必要である（略6kw-hr/kg生成金属）。更に、これらの方法は環境汚染に繋がる多量の生産廃棄物を発生する。

発明の要旨

従って、本発明の目的は、既存のバッチ式技術を遥かに超えて資本上及び操業コスト上の利点を有する、非金属、金属若しくはそれらの合金を製造する方法及び装置を提供することにある。

本発明の他の目的は、金属又は非金属がそれを生産するのに使用する装置上に焼結するのを防止しつつハロゲン化物の発熱還元により金属及び非金属を製造する方法及び装置を提供することにある。

本発明の他の目的は、還元剤を再生利用することによって、方法及び装置が環境に及ぼす影響を十分に低減する、ハロゲン化物から非金属若しくは金属を製造する方法及び装置を提供することにある。

本発明は新規な特徴を有する他、添付の図面に示すと共に、特に請求の範囲に記載した後述する部材の組み合わせからなるが、本発明の思想から逸脱したりその長所を損なうことなく細部において種々に変形しうることは言うまでもない。

図面の簡単な説明

本発明の理解を容易にするため、本発明の好ましい実施例を添付の図面に示すが、これらの図から、下記説明を考慮すれば、本発明その構成及び作用並びにその多くの利点が容易に解るであろう。

図1は一例として四塩化チタンから金属チタンを製造する連続処理法を示す作業系統図、

図2はバーナーから出る反応物質が約300℃で処理法の熱収支フローシートを示す図、

図3は反応物質が約300℃でバーナーから出る処理法のエネルギーバランスを示す図である。

図4は従来のクロル法又はハンター法の概略説明図である。

#### 発明の詳細な説明

本発明方法は、還元する遷移金属に応じて任意のアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属を使用して実施し得る。場合によっては、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属を組合わせて使用してもよい。更に、大抵の場合、最も安価で最も容易に入手しうる塩素が好ましいが、本発明では任意のハロゲン化物若しくは複数のハロゲン化物を組合わせて使用してもよい。アルカリ若しくはアルカリ土類金属としては、例えば、ナトリウムを選べばよいが、これはナトリウムに限定するためではなく単に例示のために挙げたものであり、塩素を選らんだのと同じ理由で、ナトリウムが最も安価で好ましいためである。

還元する非金属及び金属に関しては、後述のリストから選ばれた、チタン、タンタル、ジルコンなどの単一金属を還元することができる。また、処理の最初に所定のモル比の混合金属ハロゲン化物を調製することにより所望の組成の合金を作することもできる。例として、本発明方法に適用できる非金属若しくは金属ハロゲン化物の還元に要するナトリウム1g当たりの反応熱を表1に示す。

表1

原料	熱量 kJ/g
TiCl <sub>4</sub>	10
AlCl <sub>3</sub>	9
SbCl <sub>3</sub>	14
BeCl <sub>2</sub>	10
BCl <sub>3</sub>	12
TaCl <sub>5</sub>	11
VC1 <sub>4</sub>	12
NbCl <sub>5</sub>	12
MoCl <sub>4</sub>	14
GaCl <sub>3</sub>	11
UF <sub>6</sub>	10
ReF <sub>6</sub>	17

本発明方法を四塩化チタンから金属チタン単体を製造する場合について説明す

#### 請求の範囲

1. ハロゲン化物若しくはその混合物から元素材料若しくはその合金を製造する方法であって、ハロゲン化物若しくはその混合物を液体アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属若しくはそれらの混合物の蒸気流と直接的に接触させることからなり、前記アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属は、前記ハロゲン化物を元素材料若しくはその合金に変換すると同時に、元素材料が装置に堆積するのを防止するためそれらの反応体の温度を大気圧でアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属のうちの低い方の沸点、若しくは生成した元素材料若しくは合金の焼結温度より低い温度を維持するのに十分な量を存在させたことを特徴とする元素材料の製造方法。

2. 元素材料がTi、Al、Sb、Be、B、Ga、Mo、Nb、Ta、Zr及びVの一種以上である請求項1に記載の方法。

3. 元素材料がIr、Os、Re及びUの一種以上である請求項1に記載の方法

。

4. アルカリ金属がNa、K及びLiの一種以上である請求項[1] 3 4に記載の方法。

5. アルカリ土類金属がCa、Sr及びBaの一種以上である請求項[1] 3 4に記載の方法。

6. ハロゲン化物がCl、Br及びFの一種以上である請求項[1] 3 4に記載の方法。

7. アルカリ金属がNa及びKの一種以上、アルカリ土類金属がCa及びBaの一種以上、ハロゲン化物がCl及びBrの一種以上である請求項1に記載の方法。

8. (補正後) ハロゲン化物蒸気が、ソニック流動を維持するのに十分な圧力で供給される請求項[1] 3 4に記載の方法。

9. ハロゲン化物の蒸気に希釈剤及び吸熱剤として不活性ガスを添加することを含む請求項[1] 3 4に記載の方法。

10. 不活性ガスがAr又はHeである請求項9に記載の方法。

11. 製造する元素材料若しくは合金が焼結しない請求項1に記載の方法。

12. (補正後) 金属若しくは非金属又はその混合物のハロゲン化物蒸気の

供給源を用意し、液体アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属又はその混合物の供給源を用意し、ハロゲン化物蒸気を液体アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属若しくはそれらの混合物中に導入し非金属若しくは金属又はそれらの合金の粉末、並びにアルカリ又はアルカリ土類金属のハロゲン化物を生成させ、反応物質から粉末を分離し、アルカリ金属ハロゲン化物若しくはアルカリ土類金属ハロゲン化物をその構成要素に分離し、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属を更にハロゲン化物蒸気と反応させるため冷却して再循環させることを特徴とする非金属若しくは金属又はそれらの合金を連続的に製造する方法。

13. ハロゲン化物の金属又は非金属への還元が発熱反応である請求項12に記載の方法。

14. ハロゲン化物が約400℃より低い沸点を有する請求項13に記載の方法。

15. ハロゲン化物蒸気が同軸ノズルの内側ノズルを流れ、液体アルカリ若しくはアルカリ土類金属が内ノズルと外側ノズルで形成される円環を流れ、蒸気流がソニックである請求項14に記載の方法。

16. (補正後) ハロゲン化物蒸気が $TiCl_4$ 、 $AlCl_3$ 、 $SbCl_3$ 、 $BeCl_2$ 、 $BCl_3$ 、 $TaCl_5$ 、 $VCl_4$ 、 $NbCl_5$ 、 $MoCl_4$ 、 $GaCl_3$ 、 $UF_6$ 及び $ReF_6$ の一種以上である請求項15に記載の方法。

17. ハロゲン化物がBr及びClの一種以上である請求項12に記載の方法。

18. (追加) Ti、Al、Sb、Be、B、Ga、Mo、Nb、Ta、Zr及びVからなる群から選ばれた元素材料若しくはその合金を元素材料若しくは元素材料の混合物の気体ハロゲン化物から製造する方法であって、前記液体アルカリ若しくはアルカリ土類金属若しくはその混合物がハロゲン化物蒸気若しくはその混合物を元素材料若しくはその合金に変換するのに十分な量存在させて、気体ハロゲン化物若しくはその混合物を液体アルカリ若しくはアルカリ土類金属若しくはその混合物中にハロゲン化物蒸気の音速より低い速度で浸漬噴射することを特徴とする方法。

19. (追加)  $TiCl_4$ 蒸気を液体ナトリウム中に導入してTi粉末を生成させ、そのTi粉末を液体Naから分離することからなる $TiCl_4$ 蒸気源からチタンを製造する方法。

20. (追加) 金属若しくは非金属若しくはその混合物のハロゲン化物蒸気の供給源を用意し、液体アルカリ若しくはアルカリ土類金属若しくはその混合物の供給源を用意し、液体アルカリ若しくはアルカリ土類金属若しくはその混合物にハロゲン化物蒸気を導入して非金属若しくは金属若しくはその合金とアルカリ若しくはアルカリ土類金属のハロゲン化物とを生成させ、前記アルカリ若しくはアルカリ土類金属をハロゲン化物蒸気を還元するのに必要な理論量より過剰に十分量を存在させて、反応生成物を非金属若しくは金属若しくはその合金の焼結温度より低く冷却し、過剰のアルカリ若しくはアルカリ土類金属から熱を回収し、アルカリ金属ハロゲン化物若しくはアルカリ土類金属ハロゲン化物をその構成成

分に分離し、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属を再循環させるようにし、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属を再循環させてハロゲン化物蒸気と反応させると共に、ハロゲン蒸気を金属若しくは非金属の鉱石と反応させることをとく長とする特徴とする、非金属若しくは金属又はその合金を連続的に製造する方法。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US95/10159

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(6) : C22C 1/00, 24/00; C22B 4/00

US CL : 75/10.28, 344, 408, 589, 605, 613, 616, 619, 620, 676, 745

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 75/10.28, 344, 408, 589, 605, 613, 616, 619, 620, 676, 745

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

APS (search terms including the following: halide, alkali, and alkaline)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, A, 2,205,854 (KROLL) 25 June 1940 col. 2, lines 12-15; 43-44 col. 7, lines 53-58; 60-68 col. 4, lines 34-43	1, 2, 4-7, 11
X — Y	US, A, 4,445,931 (WORTHINGTON) 1 May 1984 col. 1, lines 6-10; 45-47; 51-60 col. 2, lines 17-52	1-11 ----- 12-17
Y	US, A, 3,825,416 (JOHNSTON et al.) 23 July 1974	12-17
Y	US, A, 3,535,109 (INGERSOLL) 20 October 1970	12-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be part of particular relevance

"E" earlier document published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 SEPTEMBER 1995

Date of mailing of the international search report

13 OCT 1995

Name and mailing address of the ISA/US  
Commissioner of Patents and Trademarks  
Box PCT  
Washington, D.C. 20231

Facsimile No. (703) 305-3603

Authorized officer

SCOTT T. BLUMI

Telephone No. (703) 308-0441

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)\*

---

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M  
C, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG  
, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG), AU, BR, CA, CN, JP, KR,  
MX, NO, RU

(72)発明者 アンダーソン, リチャード・ポール  
アメリカ合衆国60514イリノイ州 クラレ  
ンドン・ヒルズ、サンライズ・アベニュー  
5836番